

SEMICONDUCTOR DEVICE AND ITS MANUFACTURE

Publication number: JP7106328 (A)

Publication date: 1995-04-21

Inventor(s): NISHIMURA HIROYUKI; ADACHI HIROSHI; ADACHI ETSUSHI; YAMAMOTO SHIGEYUKI; MINAMI SHINTAROU; HARADA SHIGERU; TAJIMA SUSUMU; HAGI KIMIO

Applicant(s): MITSUBISHI ELECTRIC CORP

Classification:

- International: H01L21/3205; B32B27/08; C08G77/16; H01L21/312; H01L21/768; H01L23/522; H01L23/532; B32B27/08; C08G77/00; H01L21/02; H01L21/70; H01L23/52; (IPC1-7): H01L21/3205; H01L21/768

- European: B32B27/08; H01L21/312B2; H01L21/768B; H01L23/532N

Application number: JP19930251655 19931007

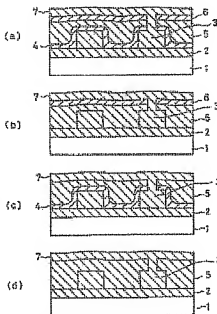
Priority number(s): JP19930251655 19931007; DE19951009203 19950314; US19950401804 19950310

Also published as:

JP3214186 (B2)
US5728630 (A)
US5604380 (A)
DE19509203 (A1)
DE19509203 (B4)

Abstract of JP 7106328 (A)

PURPOSE: To improve long term reliability of a multilayered wiring structure semiconductor device, by constituting an interlayer insulating layer of a flattened layer composed of silicon ladder based resin. **CONSTITUTION:** A first Al wiring layer 3 and a second Al wiring layer 7 are interlayer-isolated by a 3-layered structure composed of a silicon oxide film 4, a resin film 5, and a silicon oxide film 6. The first Al wiring layer 3 and a second Al wiring layer 7 are interlayer-isolated by a 2-layered structure composed of the resin film 5 and the silicon oxide film 6. The first Al wiring layer 3 and the second Al wiring layer 7 are isolated by a 2-layered structure composed of the silicon oxide film 4 and the resin film 5. The first Al wiring layer 3 and the second Al wiring layer 7 are isolated by a 2-layered structure composed of the resin film 5, which is formed by one time coating using coating solution having silicon ladder polymer shown by $(\text{HO})_2\text{R}_2\text{Si}(\text{O}_3)\text{nH}_2$ (n is an integer sufficient for weight average molecular weight to obtain 2000-100000, and R is one out of hydrogen atom, lower alkyl group, and phenyl group).



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

特開平7-106328

(43) 公開日 平成7年(1995)4月21日

(51) Int.Cl.⁴
H 0 1 L 21/3205
21/788

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示等所

H 0 1 L 21/ 88
21/ 90K
S

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平5-251655

(22) 出願日 平成5年(1993)10月7日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者

西村 浩之

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三
菱電機株式会社生産技術研究所内

(72) 発明者

足達 廣士

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三
菱電機株式会社生産技術研究所内

(72) 発明者

足立 悦志

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三
菱電機株式会社生産技術研究所内

(74) 代理人

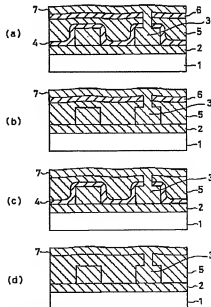
弁理士 高田 守

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 多層配線構造を有する半導体装置の電気特性などの長期信頼性を向上し、加えて工程の簡略化をできるようにすることを目的とする。

【構成】 層間膜を構成している樹脂膜5が、(H₂)₂(R₂Si₂O₂)₂H₂で示されるシリコンラダーポリマーを有している塗布液を用いた一回の塗布で形成される。1: 半導体基板 2: 絶縁膜 3: 第1nA1配線層 4: 酸化シリコン膜
5: 樹脂膜 6: 酸化シリコン膜 7: 第2nA1配線層

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の配線パターンが形成された第1の配線層と、コンタクトホールを有し前記第1の配線層による凹凸を吸収するようにこの第1の配線層上に形成された層間絶縁層と、前記層間絶縁層上に所定のパターンを有して形成された第2の配線層とを有し、この第2の配線層と前記第1の配線層とが前記層間絶縁の所定の位置に形成されたコンタクトホールを介して接続した半導体装置であって、

前記層間絶縁層が平坦化膜から構成されており、この平坦化膜が、化学式 $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_3)_m\text{H}_2$ で表され、この化学式中のnがこの化合物の重量平均分子量が2000~100000を得るに十分な整数であり、この化学式中の個々のRが水素原子、低級アルキル基またはフェニル基のいずれかであるシリコーンラダーポリマーのうち少なくとも1種類以上を含む樹脂物からなる硬化膜であることを特徴とする半導体装置。

【請求項2】 請求項1記載の半導体装置において、前記樹脂物がヒドロゲンシルセスキオキサンを含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項3】 請求項1記載の半導体装置において、前記平坦化膜が側面に水酸基を含むシリコーンポリマーを含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項4】 請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の半導体装置において、

前記樹脂物がシランカップリング剤を150~1000ppm含有していることを特徴とする半導体装置

【請求項5】 所定の配線パターンが形成された第1の配線層を形成し、前記第1の配線層による凹凸を吸収するようにこの第1の配線層上にシリコーンラダー系樹脂からなる平坦化膜を含む層間絶縁層を形成し、前記層間絶縁層の前記第1の配線層上の所定の部分にコンタクトホールを形成し、前記層間絶縁層上に所定のパターンを有した第2の配線層を形成するとともに、前記層間絶縁層に形成したコンタクトホールを介して前記第1の配線層と第2の配線層とを接続する半導体装置の製造方法であって、

化学式 $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_3)_m\text{H}_2$ で表され、この化学式中のnがこの化合物の重量平均分子量が2000~100000を得るに十分な整数であり、この化学式中の個々のRが水素原子、低級アルキル基またはフェニル基のいずれかであるシリコーンラダーポリマーのうち少なくとも1種類以上を含む樹脂物を用い、

この樹脂物を芳香族系有機溶剤、アルコール系有機溶剤、エステル系有機溶剤およびエーテル系有機溶剤、ケトン系有機溶剤のうち少なくとも1種類以上の溶剤を加えて、樹脂濃度を5~30wt%とした樹脂溶液を塗布して塗布膜を形成し、

この塗布膜を加熱して硬化させることにより前記平坦化膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

2

【請求項6】 請求項5記載の半導体装置の製造方法において、

前記樹脂溶液が、前記シリコーンラダーポリマーの分子量が3000以上の高分子量と、この高分子量物に対して20wt%以上の分子量が3000未満の低分子量物とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】 請求項5記載の半導体装置の製造方法において前記樹脂溶液がヒドロゲンシルセスキオキサンを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項8】 請求項5記載の半導体装置の製造方法において、

前記樹脂溶液が、側面に水酸基を含むシリコーンポリマーの濃度が5~40wt%の溶液を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項9】 請求項5から請求項8のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法において、

前記樹脂溶液が樹脂分に対して150~1000ppmのシランカップリング剤を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項10】 請求項5から請求項9のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法において、前記樹脂溶液の炭素含有量を所定の値に制御することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項11】 請求項5から請求項9のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法において、炭素処理による前記樹脂膜の表面改質をする工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項12】 請求項10もしくは請求項11に記載の半導体装置の製造方法において、

前記樹脂膜の上および下の少なくともどちらかの層に酸化シリコンからなる無機膜を形成する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、多層配線構造を有する半導体装置およびその製造方法に関し、特にシリコーンラダー系樹脂膜を用いた層間絶縁膜を有する半導体装置およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】LSIなどの半導体装置の高集積化に伴い、その配線構造は、高密度化だけでなく多層化が進んでいる。そのため配線層が多層に形成された上部部では段差が激しくなり、この上に微細な配線パターンを形成すると断線など信頼性に問題を生じる。したがって、多層配線を容易にするためには層間膜の平坦化は重要な技術であり各種方法が開発されている。特に、SOG(Spin On Glass)塗布法は、段差を有する半導体基板表面に液状絶縁材料を塗布し、平坦な表面を有する層間絶縁膜を形成する方法であり、プロセス

3

が容易なためしばしば用いられている。

【0003】ただし、この方法を用いると、SOG材料から放出される水分等によってA1などの配線に不良が起く電気特性の劣化など長期信頼性に問題を生じる恐れがある。この問題を防ぐために、SOG膜と配線とが直接に接することがないように、層間膜に3層構造をとる方法が行われている。例えば、特開平3-62554公報に記載されているように、プラズマ気相成長により形成される酸化膜でSOG膜を挟んだ構造をもつ3層構造の層間絶縁膜を形成する方法がとられている。

【0004】ここで、この3層構造の層間絶縁膜の製造方法について以下に簡単に示す。まず図5(a)に示すように、半導体基板1、絶縁膜2の上に第1のA1配線層3のパターンを形成する。次いで、図5(b)に示すように、第1のアルミニウム(A1)配線層3のパターンにプラズマCVD法により堆積形成される酸化シリコン(SiO₂)膜4を成膜し、この表面にスピンドターでSOG膜8を塗布形成する。次いで、図5(c)に示すようにSOG膜8表面にプラズマCVD法により堆積形成される酸化シリコン膜6を成膜する。次に、これら3層構造の層間絶縁膜の所定部分をRIE(Reactive Ion Etching)法によってエッチングしてコンタクトホールを形成する。そして、図5(d)に示すように、この上に第2のA1配線層7をスパッタリング法などを用いて形成し、所望の形状にパターンニングする。

【0005】ここで、第2のA1配線7を精度良く形成するために、下地は平坦しておく必要がある。3層構造の層間絶縁膜の中間に形成されるSOG膜8は、平坦化をするために形成するが、このSOG膜8の形成を無機SOG材料を用いて一度に厚膜に塗布して形成すると、熱硬化の際の収縮などでこのSOG膜8にクラックが生じやすいという問題がある。このため、無機のSOG材料は薄く塗布して熱硬化させる必要がある。そして、平坦性を向上させるためには、このSOG膜の薄い形成を数回繰り返して、多層に塗布されたSOG膜8を形成する必要がある。しかし、これではこの平坦化のための工程数の増加は避けられない。また、無機のSOG材料は、元々1回の塗布では厚い膜が形成しにくいものである。

【0006】これに対して、シリコン樹脂など有機系のSOG材料を用いた場合は、1回の塗布で厚い膜が形成しやすく、また、1回の塗布で厚く形成した膜でも、熱硬化の時の耐クラック性がよいという特徴を有している。しかしながら、従来の有機系SOG材料では、一度塗布が可能となり無機のSOG材料に比べれば塗布による平坦性は良いが、多層配線構造において要求される平坦性にはまだ不十分である。また、従来の有機系のSOG材料では、膜中に存在する水分等によるガス放出量が無機系のSOG材料と大差なく、単層で層間膜として用

4

いるとこの水分などのガスが上や下の半導体層や金属層に悪影響を及ぼす。従って、前述したように、無機の酸化シリコン膜で下下を挟んだ3層構造として層間膜に用いている。

【0007】ところで、3層の層間絶縁膜構造を用いた場合でも、配線接続のためのスルーホールを形成すると、中間層であるSOG膜が露出することになる。このため、スルーホール中のA1などの配線に不良が起く電気特性の劣化など長期信頼性に問題を生じる。これを回避するために、平坦化する下層の配線層の配線パターンにはSOG膜が残らないようにエッチバックして、下層の配線パターン上に形成するスルーホール中に有機SOGが露出しない構造にして用いるのが一般的である。

【0008】この点、有機SOG材料としてシリコーンラダー系樹脂を用いると、一度に十分な厚膜を得ることが可能であるだけでなく-OH基が少いことから脱水縮合により発生する水分のガス放出量も少なくなる。つまり、スルーホール中にシリコーンラダー系樹脂が露出してもA1などの配線に不良は生じないことから、半導体装置の構造上への制約はなくなり、工程数の削減も図ることができる。このシリコーンラダー系樹脂に関連するものとしては、例えば特開昭56-49540号公報を挙げることができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記で用いられているシリコーンラダー系樹脂は、水分などのガス放出量が少なく配線の信頼性の点では優れているが、-OH基が少ないため他の層との接着性に劣り、下地膜と上敷膜との間で剥離が生じやすい。特に、分子鎖の末端が-C₂H₅基や-C₂H₅基とつながって、ここに-OH基を持たないものや、分子量が100000を越えていて-OH基の末端に少ないものについては、この接着性が劣る傾向が顕著である。しかし、分子鎖の側鎖に-OH基が有るものでは、ガス放出量が多くなってしまふ。

【0010】ところで、前述した多層配線構造の3層の層間絶縁膜構造の形成プロセスでは、エッチバックやスルーホール形成工程で、プラズマCVDなどにより形成される無機のシリコン酸化膜とこの有機SOG膜を同時エッチングする。このため、有機SOG膜とシリコン酸化膜のエッチングレートの差を小さくする必要がある。有機SOG膜とシリコン酸化膜とは層間膜として隣接して形成され、結果として同一の層として扱われることになる。ここで、これらエッチング加工するとき、このエッチングを2種類の層同時に行おうとすると、2つの材料でエッチングレートが大きく異なると2つの材料のエッチング界面が一致せず、所望の加工形状を得ることはできない。例えば、エッチバック法により下層を平坦化をするときは、上下の層のエッチングレートを同

一にしておく必要がある。

【0101】 実際には、ドライエッチングにおいて、一般的に有機SOGは無機SOGに比べてエッチングレートが遅い。これは有機SOGが炭素を有するためであり、無機材料をエッチング対象とした条件のドライエッチングでは、エッチングする材料中の炭素量が多い有機エッチングレートは遅くなる。ここで、ドライエッチングで用いるエッチングガスに炭素を含有する炭素を用いると、炭素を含有する有機SOGのエッチングレートが早くなることができる。このようにして、無機材料であるシリコン酸化膜と、有機材料である有機SOGのドライエッチングにおけるエッチングレートを同一にすれば、これら2層磨削の層間膜の同時エッチングが可能となる。

【101 21】ところで、シリコンラダー系樹脂のような炭素含有量の多いものドライエッチングレートも、炭素を完全含有しないシリコン酸化物と同一にするには、エッチングガスに添加する酸素の量も多く必要とする。しかしながら、エッチングガスに酸素を多く添加すると、パターニング形成のためのマスクと使用するレジストも多くエッチングするようになる。従って、エッチング対象のシリコンラダー系樹脂とマスクとなるレジスト間のエッチングの選択比が低くなる。このため、スルーホール形成などのパターニングに支障を生じるため、酸素の添加量には限界がある。

【0013】この発明は、上記のような問題点を解消するためになされたもので、多層配線構造を有する半導体装置の電気特性などの長期信頼性を向上し、加えて工程の簡略化をできるようにすることを目的とする。

【0 0 1 4】

【課題を解決するための手段】この発明の半導体装置は、層間絶縁層がシリコンテラダー系樹脂からなる平坦化膜から構成されることを特徴とする。そしてこの平坦化膜が、化学式 $(\text{HO})_n(\text{R}_2\text{Si}:\text{O})_n$, H_2 で示され、この化学式中の n がこの化合物の重量平均分子量が $2000 \sim 10000$ を得るに十分な整数であり、この化学式中の側鎖の R が水素原子、低級アルキル基またはフェニル基のいずれかであるシリコンテラダーポリマーのうち少なくとも 1 種類以上を含む樹脂物からなる硬化膜であることを特徴とする。

【015】またこの発明の半導体装置の製造方法は、
化学式 (H₂) : (R₁Si₂O₃)_n : H₂ で示され、
化学式中の n がこの化合物の重量平均分子量が 2000
〜 10000 を得るに十分な整数であり、この化学式
中の個々の R が水素原子、低級アルキル基またはフェニル
基のいずれかであるシリコンエーテルポリマーのうちの
少なくとも 1 種類以上を含む樹脂体を用いる。この樹脂体
を芳香族系有機溶剤、アルコール系有機溶剤、エステル
系有機溶剤およびエーテル系有機溶剤、ケン系有機溶
剤のうち少なくとも 1 種類以上の溶媒を加えて、樹脂溶

度を5~30wt%とした樹脂溶液を塗布して塗布膜を形成し、この塗布膜を加熱して硬化させることにより平坦化膜を形成することを特徴とする。また、樹脂膜の上と下の層に酸化シリコンからなる無機膜を形成する工程を有し、樹脂溶液の炭素含有量を所定の値に制御することを特徴とする。そして、脱炭素処理により樹脂膜の表面改質をすることを特徴とする。

[0016]

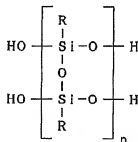
【作用】一度塗りで優れた平坦性を有する層間絶縁層が形成され、この層間絶縁層より脱ガスがほとんど無い。また、層間絶縁層が無機酸化シリコン膜とシリコン系樹脂からなる平坦化膜とから構成されているとき、この2つの膜でエッチングレートが同一になる。そして、平坦化膜が酸素の含有量が低いもしくは酸素を含有しないガスでもそのエッチングレートが異ならなくない。

[0 0 1 7]

【実施例】 まず、この発明の概要について説明する。この発明で、半導体基板上の多層配線構造における層間絶縁膜として、シリコーンラダー系樹脂膜を用いることを特徴とし、シリコーン系樹脂としては以下に示す化１で示されるシリコーンラダーポリマーの硬化膜を用いることを特徴とする（請求項１）。これにより、脱ガスがほとんど無く、一度硬化で優れた平坦性を有する層間絶縁膜が得られる。

【0 0 1 8】

【批1】



式中、個々のRそれぞれは、水素原子、低級アルキル基またはフェニル基であり、また個々のRは同種でもよく異種でもよい。また、nは重量平均分子量が2000~100000を得るに十分な整数を示す。

【0 1 9】 このシリコンダポリマーは、分析値の末端が「-OH」なので他の接着性が良いが、銅類に「-OH」が無いので、下地に厚膜着せとばすガス放出（膨ガス）がほとんど無い。また、このシリコンダポリマーの分子量は、2000未満だとシリコンダ樹脂性が強く、10000を超えると大抵堅性に劣る。ここで、この硬化樹脂が、ヒドロゲンシステオオキサンや、銅類に硬化させる含むシリコンダポリマーを含んではいても良く（請求項2、3）、またこの硬化樹脂がシリコンダ樹脂質を150〜10000 ppm含む下地でも良い（請求項4）。このことにより、下層

7

との接着性が向上する。

【0020】一方、この発明では、平坦化膜を樹脂溶液を塗布して熱硬化することで形成し、その樹脂溶液の組成は、化1で示したシリコーンラダーポリマーに有機溶剤を加えた5〜30wt%濃度溶液とする（請求項5）。これは、固形分濃度が5%を下回ると平坦性に乏しくなり、30%を越えると均一性に劣るようになるからである。また、有機溶剤としては、芳香族系有機溶剤、アルコール系、エステル系およびエーテル系有機溶剤、ケトン系有機溶剤単体もしくはそれらの混合溶液を用いればよい（請求項5）。

【0021】芳香族系有機溶剤にはメトキシベンゼン、エトキシベンゼン、トルエン、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンなどの単体もしくは混合溶液、アルコール系有機溶剤にはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノールなどの単体もしくは混合溶液、エステル系有機溶剤にはメチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、イソプロピルアセテート、ブチルアセテート、イソブチルアセテート、sec-ブチルアセテート、ペンチルアセテート、イソペンチルアセテートなどの単体もしくは混合溶液がある。そして、ケトン系有機溶剤にはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、エーテル系有機溶剤にはエチレンジオールジメチルエーテル、エチレンジオールジエチルエーテル、ジエチレンジオールジメチルエーテル、ジエチレンジオールジエチルエーテルなどの単体もしくは混合溶液がある。

【0022】本発明では、シリコーンラダーポリマーの下部との接着性を向上させることを目的として、分子量の大きいものと小さいものとを混合したものを用いるようにした（請求項6）。30000以上の重量平均分子量を有するシリコーンラダーポリマーに3000未満の低分子量のシリコーンラダーポリマーを混合したものを用いるのが望ましい。このとき混合する低分子量のシリコーンラダーポリマーの種類は、高分子量のシリコーンラダーポリマーと同種でも異種でもよく、低分子量品の添加量は高分子量品に対して20wt%以上が望ましい。低分子量品の添加は下部との接着性だけでなく、塗布特性の変化をもたらす塗布の際の平坦性や穴埋め性に対して効果がある。

【0023】また、上記の目的に対しては、ヒドロゲンシルセスキオキサン、もしくは、側鎖に水酸基を含むシリコーンポリマーである他の無機SO₂、有機SO₂溶液の添加も効果的である（請求項7、8）。ヒドロゲンシルセスキオキサンの添加量は、シリコーンラダーポリマーに対して20〜60wt%が好ましく、20wt%未満だと効果が現れず、60wt%を越えると耐クラック性に劣るようになる。上述の無機SO₂もしくは有機SO₂溶液の添加量は、いずれもシリコーンラダー系樹

8

脂塗布液に対して5〜40wt%が好ましく、5wt%未満だと効果が現れず、40wt%を越えるとガス放出量が多くなり配線の信頼性に問題を生じる可能性がある。

【0024】ここで用いられる無機SO₂溶液としては、市販品であるOCDT-2（東京応化製）、SF₂700（住友化学製）、HSG-2000（日立化成製）などが挙げられるまた、有機SO₂溶液としては、やはり市販品であるOCDT-7（東京応化製）、SF1000（住友化学製）、HSG-2200（日立化成製）などが挙げられる。

【0025】さらに、本発明では、接着性を向上させるために、シリコーンラダー系樹脂塗布液に、樹脂分に対して150〜1000ppmのシランカップリング剤を添加するものである（請求項9）。ここで、このシランカップリング剤の添加量が150ppm未満だと接着性向上の効果が現れず、添加量が1000ppmを越えると熱硬化成膜後のシリコーンラダー系樹脂膜の膜質が悪くなる。

【0026】ところで、シリコーン系樹脂膜のパターンニング方法としては、前述したように、酸素を含むCF₄とCHF₃の混合ガスを用いたドライエッチングが一般的であり、酸素の添加量によってエッチングレート比を制御している。しかしながら、この方法を用いると、エッチングガス中の炭素量の変化によってパターンニングに用いるレジストとの選択性に問題を生じたりして、他のプロセスに悪影響を及ぼす。例えば、化1で示した化学式の側鎖にフェニル基を有するシリコーンラダーポリマーは、耐熱性を必要とする層間膜に有効であるが、炭素含有量が多いためパターンニング時のエッチングガスには炭素量の多いガスを必要とする。このため、パターンニング時に用いるレジストマスクとのエッチング比を大きくできず、パターンニングの精度が得られない。

【0027】そこで、本発明者らはこの問題を解決するため検討を進めた結果、エッチングレートの制御を層間膜に含まれる炭素含有量によって制御できることを見出した（請求項10）。これは、シリコーン系樹脂のエッチングレートは、同様のプロセスで成膜した場合、シリコーン樹脂中に含まれる炭素量にのみ依存し、シリコーン樹脂を構成する有機基の構造等には影響を受けないということである。すなわち、炭素含有量の制御は、化1で示したシリコーンラダーポリマーの側鎖の種類を選択することによって可能である。また、炭素含有量の異なる2種類以上のシリコーンラダーポリマーを混合することによって可能である。さらに、シリコーンラダーポリマーと無機のヒドロゲンシルセスキオキサンとの混合比や、シリコーン系樹脂塗布液に添加する有機SO₂溶液、または有機SO₂溶液の量で調整することも可能である。

【0028】一方、炭素含有量の多いシリコーンラダー

9

系樹脂などの有機SiO₂をエッチングする場合は、上述の目的のために、脱炭素処理を行っても良い(請求項11)。この処理方法として不活性ガスを用いたプラズマ処理等がある。この脱炭素処理により、シリコンラダー系樹脂膜が表面改質されて無機の酸化膜が形成するので、パターン形成のためのドライエッチングで酸素無添加のエッチングガスが使用可能となる。このため、パターンニング時に用いるレジストマスクとのエッチング比を大きくでき、精度の良いパターンニングが可能となり、通常の酸素無添加ガスのドライエッチングによるプロセスで層間膜にスルーホールを形成することができる。

【0029】また、上述のようにエッチングレート制御することで、層間膜がこのシリコンラダー系樹脂膜と酸化シリコンからなる無機の膜との多層構造を有していても、それら無機の膜とのエッチング比を同様にすることが可能となる(請求項12)。このことにより、シリコンラダー系樹脂膜と酸化シリコンからなる無機の膜との多層構造の層間膜でも、1回のエッチング処理で側壁に凹凸などの無いコンタクトホールの形成が可能となる。

【0030】以下、この発明の1実施例を図を参照して詳細に説明する。

実施例1. 図1は、この発明の1実施例である半導体装置の一部を示す断面図である。同図において、1はシリコンからなる半導体基板、2は半導体基板1上に形成された絶縁膜、3は絶縁膜2上に形成された第1のA1配線層、4は第1のA1配線層3上に被覆するようにプラズマCVD法により形成された酸化シリコン膜、5は酸化シリコン膜4上に形成された上述した1で示されるシリコンラダー系の樹脂からなる樹脂膜、6は樹脂膜5上に形成された酸化シリコン膜、7は酸化シリコン膜6上に形成された第2のA1配線層である。第1のA1配線層3と第2のA1配線層7とは、酸化シリコン膜4、樹脂膜5、酸化シリコン膜6等からなる層間膜の所定の位置に開けられたコンタクトホールを介して接続している。

【0031】ここで、図1(a)は、第1のA1配線層3と第2のA1配線層7とを、酸化シリコン膜4、樹脂膜5、酸化シリコン膜6からなる3層構造の層間膜で層間分離している状態を示している。また図1(b)は、第1のA1配線層3と第2のA1配線層7とを、樹脂膜5、酸化シリコン膜6からなる2層構造の層間膜で層間分離している状態を示している。また図1(c)は、第1のA1配線層3と第2のA1配線層7とを、酸化シリコン膜4、樹脂膜5からなる2層構造の層間膜で層間分離している状態を示している。そして、図1(d)は、第1のA1配線層3と第2のA1配線層7とを、樹脂膜5の1層からなる層間膜で層間分離している状態を示している。なお、樹脂膜5の上や下にCVD法などにより形成される酸化シリコン膜を形成することにより、強度

10

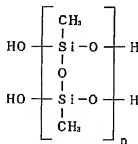
や電気的な特性など半導体装置の信頼性をより向上することができ。

【0032】次に、図1(a)に示した半導体装置の製造方法を、図2を用いて説明する。まず、熱酸化などにより絶縁膜2が形成された半導体基板1上にスパッタ法などによりA1膜を堆積形成し、これを所定のフォトリソグラフィ技術を用いてパターンニングして、第1のA1配線層3を形成する。ついで、第1のA1配線層3を形成した半導体基板1上に酸化シリコン膜4をプラズマCVD法により形成する。その上に、シリコンラダーポリマー溶液を回転塗布した。

【0033】このシリコンラダーポリマー溶液は主成分として、以下の化2で示される重量平均分子量が2000であるシリコンラダーポリマーを用いた。このシリコンラダーポリマー溶液の溶媒としては、n-ブチルアセテート/1-ブタノール(4/1)混合溶液を用い、上述の溶媒を15重量%濃度に溶解して用いた。また添加剤としては、上述のシリコンラダーポリマー樹脂分に対して1000ppm濃度のシランカップリング剤であるγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-403E:信越化学工業(株)製)を用いた。なお、シランカップリング剤の添加方法は、上記のように後でシリコンラダーポリマー樹脂溶液に加えても良いし、また先に溶剤に溶かしておいてから、これに後でシリコンラダーポリマー樹脂を溶かしても良く、またそれぞれを溶かした溶液を混合しても良い。

【0034】

【化2】



なお、式中nは重量平均分子量が2000を有する十分な整数を示す。

【0035】シリコンラダーポリマー溶液を回転塗布した後、これを150℃と250℃とでそれぞれ30分間の熱処理をした後、400℃で1時間の熱処理を行い、塗布したシリコンラダーポリマー膜を熱硬化させ、樹脂膜5を形成する。なお、化2に示す、末端に水酸基を有するシリコンラダーポリマーは、特願平4-340638号に記載された方法によって作成されたものである。

【0036】この方法により作製したシリコンラダーポリマーは、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛および塩化水素の各含有量が1ppm以下であり、ウランおよ

びトリウムの各含有量が1ppb以下と不純物の含有量がきわめて少ない高純度品である。このため、このシリコーンラダーポリマーを用いた層間絶縁膜は耐熱性に優れ、また分子量分布も10以下と制御性もよく特性のばらつきも少ないため、信頼性の向上にも寄与している。

【0037】次に、図2(b)に示すように、樹脂膜5をCF₄系のガスで等方性エッチングして、平坦性を向上させ、かつ、第1のA1配線層3の配線パターン上の部分を除去もしくは薄くする。次いで、樹脂膜5の上に酸化シリコン膜6をCVD法により成膜して3層構造の層間絶縁膜を形成し、図2(c)に示すように、通常の方法でこれら3層構造の層間絶縁膜の所定部分をエッチングしてコンタクトホールを形成する。次に、この上に、図2(d)に示すように、第2のA1配線層7をスパッタリング法などにより形成し、所望の形状にパターンニングして第2のA1配線層7と第1のA1配線層3とを接続する。

【0038】このように、この実施例1における半導体装置の層間絶縁膜は、平坦化に分子量の高いシリコーンラダー系の樹脂からなる樹脂膜5を用いたので、一度塗りで厚膜を形成してもクラックの無い良好な平坦性を得ることができる。また、この膜は、シランカップリング剤を添加したので、下地膜や上敷膜との接着性が良好である。そして、500℃以下の温度ではガス放出量が少なく、樹脂膜5が露出しているスルーホールにアルミ配線7を形成しても、このアルミ配線7に不良は発生しないため長期信頼性に優れている。

【0039】実施例2、この発明の図1(b)の半導体装置を、実施例1と同様の方法を用いて作製した。ただし、図2(a)の工程で、第1のA1配線層3をパターンニングした後の酸化シリコン膜4の成膜を省略し、第1のA1配線層3のパターンニング後に樹脂膜5を形成した。この実施例2の半導体装置においても、耐クラック性、平坦性が良好な層間膜が得られた。さらに、下地や上敷膜との接着性にすぐれ、また、第1のA1配線層3やスルーホール中のアルミニウムにおいても不良は発生

しない。

【0040】実施例3、この発明の図1(c)の半導体装置を、実施例1と同様の方法を用いて作製した。ただし、図2(c)の工程で、樹脂膜5をエッチバックした後の酸化シリコン膜6の成膜を省略し、樹脂膜5のエッチバック後にスルーホールを形成し、2層目の第2のA1配線層7の形成を行った。この実施例3の半導体装置においても、耐クラック性、平坦性が良好な層間膜が得られた。さらに、下地膜や上敷との接着性に優れ、また、第2のA1配線層7やスルーホール中のアルミニウムにおいても不良は発生しない。

【0041】実施例4、この発明の、図1(d)の半導体装置を実施例1と同様の方法を用いて作製した。ただし、酸化シリコン膜4と酸化シリコン膜6の成膜を省略し、樹脂膜5だけからなる層間絶縁膜とし、ここにスルーホールを形成して2層目のA1配線層の形成を行った。この実施例4の半導体装置においても、耐クラック性、平坦性が良好な層間膜が得られた。さらに、下地や上敷との接着性に優れ、また、第1のA1配線層3、第2のA1配線層7やスルーホール中のアルミニウムにおいても不良は発生しない。

【0042】実施例5、～16、ところで、上記実施例1～4では、樹脂膜5の形成に、このシリコーンラダーポリマー溶液の主溶質として、化2で示した重量平均分子量が20000であるポリメチルシルセスキオキサンを主溶質とし、n-ブチルアセテート/1-ブタノール(混合比4/1)混合溶液を溶媒として上述の溶質を15重量%濃度に溶解し、添加剤として上述のシリコーンラダーポリマー樹脂分に対して1000ppm濃度のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを添加したものを用いていたが、これに限るものではない。樹脂膜5を形成するためのシリコーンラダーポリマー溶液の組成を、以下の表1に示すように組合わせても良い。

【0043】

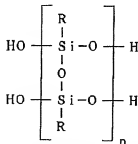
【表1】

実施例	シリコーンラダーポリマー 種 類 分子量	溶媒	濃度 wt%	シリコーンラダー 剤 種類：添加量(ppm)
5	ポリメチルシルセスキオキサン 2000	メトキシベンゼン	18	γ-γ' 変性 剤 0.1% トリメチルシラン：1000
6	ポリメチルシルセスキオキサン 2000	メトキシベンゼン /1,1,1,1-テトラヒドロフルフェン=1/1	15	γ-γ' 変性 剤 0.1% トリメチルシラン：1000
7	ポリフェニルシルセスキオキサン 2000	メトキシベンゼン	18	γ-γ' 変性 剤 0.1% トリメチルシラン：1000
8	ポリフェニルシルセスキオキサン 2000	メトキシベンゼン /1,1,1,1-テトラヒドロフルフェン=1/1	20	γ-γ' 変性 剤 0.1% トリメチルシラン：1000
9	ポリメチルシルセスキオキサン 5000	メトキシベンゼン /1,1,1,1-テトラヒドロフルフェン=1/1	18	γ-γ' 変性 剤 0.1% トリメチルシラン：1000
10	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	γ-γ' 変性 剤 0.1% トリメチルシラン：1000
11	ポリメチルシルセスキオキサン 2000	n-ブチル アセテート	30	γ-γ' 変性 剤 0.1% トリメチルシラン：1000
12	ポリメチルシルセスキオキサン 10000	n-ブチルアセテート /1-ブチルアルコール=1/1	18	γ-γ' 変性 剤 0.1% トリメチルシラン：1000
13	ポリメチルシルセスキオキサン 20000	ジエチルグリコール ジエーテル	15	γ-γ' 変性 剤 0.1% トリメチルシラン：1000
14	ポリフェニルシルセスキオキサン 2000	ジエチルグリコール ジエーテル	20	γ-γ' 変性 剤 0.1% トリメチルシラン：1000
15	ポリメチルシルセスキオキサン 5000	ジエチルグリコール ジエーテル	20	γ-γ' 変性 剤 0.1% トリメチルシラン：1000
16	ポリメチルシルセスキオキサン 100000	n-ブチル アセテート	5	γ-γ' 変性 剤 0.1% トリメチルシラン：1000

【0044】なお、表1のシリコーンラダーポリマーは、以下の化3で示される構造を有し、特開平4-340638号、特開平4-208994号に記載された方法や、特開平1-92224号公報に開示された方法によって作られたものである。

【0045】

[化3]



なお、式中、Rはメチルまたはフェニル基であり、個

々のRはそれぞれ同種でもよく異種でもよい。また、nは重量平均分子量が2000~100000を得るに十分な整数を示す。

【0046】表1に示したシリコーンラダーポリマーも、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛および塩化水素の各含有量が1ppm以下であり、ウランおよびトリウムの各含有量も1ppb以下と不純物の含有量がきわめて少ない高純度品である。このため、このシリコーンラダーポリマーを用いた樹脂膜5（層間絶縁膜）は耐熱性に優れ、また分子量分布も10以下と制御性もよく特性のばらつきも少ないため、信頼性の向上にも寄与している。

【0047】また、表1に示した、実施例5~17の組み合わせのシリコーンラダーポリマー溶液による樹脂膜5を用いた半導体装置においても、耐クラック性や平坦性が良好な層間膜が得られた。さらに、下地層や上層との接着性に優れ、また、第1のA1配線層3、第2の

A 1 配線層 7 やスルーホール中のアルミニウムにおいても不良は発生しない。

【0048】実施例 17. ～20. なお、上記実施例では、用いるシリコンラダーポリマーは 1 種類であったが、これに限るものではない。前述したように、重量平均分子量が 30000 以上と大きいシリコンラダーポリマー*

* リマーの下地との接着性を向上させるために、以下の表 2 に示すように、より分子量の低いシリコンラダーポリマーを混合して用いる。

【0049】

【表 2】

実施例	シリコンラダーポリマー 分子量 配合比	溶媒	濃度 wt%	シリコンラダーポリマー 種類：添加量(ppm)
17	①ポリメチルシルセスキオキサン 50000 ②ポリメチルシルセスキオキサン 5000 ①：②＝1：1	n-ブチル アセテート	15	アークリッド・ポリブチル メタクリレート：1000
18	①ポリメチルシルセスキオキサン 50000 ②ポリメチルシルセスキオキサン 5000 ①：②＝5：1	n-ブチル アセテート	13	アークリッド・ポリブチル メタクリレート：1000
19	①ポリフェニルシルセスキオキサン 35000 ②ポリメチルシルセスキオキサン 5000 ①：②＝1：1	メトキシベンゼン： エトキシベンゼン ＝1：1	13	アークリッド・ポリブチル メタクリレート：1000
20	①ポリフェニルシルセスキオキサン 35000 ②ポリフェニルシルセスキオキサン 5000 ①：②＝1：1	メトキシベンゼン： エトキシベンゼン ＝1：1	13	アークリッド・ポリブチル メタクリレート：1000

【0050】例えば、実施例 18 に示すように、重量平均分子量が 50000 と 5000 のポリメチルシルセスキオキサンを 1：1 に混合して n-ブチルアセテートに濃度 15 wt % となるように溶解し、これにアークリッドキシプロピルトリメトキシシランをシリコンラダーポリマーに対して 1000 ppm となるように添加したシリコンラダーポリマー溶液を用い、樹脂膜 5 (図 2) を形成するようにしても良い。これらの実施例の半導体装置においても、耐クラック性、平坦性が良好な層間膜が得られた。さらに下地や上敷との接着性に優れ、A 1 配線層 3、7 やスルーホール中のアルミニウムにおいても不良は発生しない。

【0051】実施例 21. ～30. ところで、上記実施

例では、接着性の向上のためのシランカップリング剤であるアークリッドキシプロピルトリメトキシシランを 1000 ppm 添加するようにしていたがこれに限るものではない。以下の表 3 に示すように、150～1000 ppm の範囲で添加量を変えたり、他のシランカップリング剤を用いても同様である。これらの実施例の半導体装置においても、耐クラック性、平坦性が良好な層間膜が得られ、さらにこの層間膜は下地や上敷との接着性に優れ、スルーホール中のアルミニウムにおいても不良は発生しない。

【0052】

【表 3】

実施例	シリコンラダーポリマー 種 類 分子量	溶 媒	濃度 wt%	シランカップリング 剤 種類：添加量(ppm)
21	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	γ-グリッド 600 0E Ⅱ トリメチルシラン：150
22	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	γ-グリッド 600 0E Ⅱ トリメチルシラン：3000
23	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	ビニルトリメトキシ シラン：1000
24	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	ビニルトリエトキシ シラン：1000
25	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	β-(8,4,2,3'-ジシロキプロパノール) エチルトリメチルシラン：1000
26	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	γ-グリッド 600 0E Ⅱ トリメチルシラン：1000
27	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	N-β-(7,3,1,1'-ジシロキプロパノール) γ-7,3,1,1'-ジシロキプロパノール：1000
28	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	N-β-(7,3,1,1'-ジシロキプロパノール) γ-7,3,1,1'-ジシロキプロパノール：1000
29	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	β-7,3,1,1'-ジシロキプロパノール ：1000
30	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	β-7,3,1,1'-ジシロキプロパノール ：1000

【0053】実施例31．～33．ここで、上記実施例では、接着性の向上のための添加剤として、シランカップリング剤を用いていたが、これに限るものではなく、ヒドロゲンシルセスキオキサンや他の無機SOGや有機SOG溶液を添加しても同様の効果を得る。以下の表4に示すように、ヒドロゲンシルセスキオキサン(HS*

*Q)を20～60wt%の範囲で添加すればよい。ここでは、HSQの添加量が20wt%未満だと接着性向上の効果が見えず、60wt%を越えると、熱硬化における耐クラック性に劣るようになる。

【0054】

【表4】

実施例	シリコンラダーポリマー 種 類 分子量	溶 媒	濃度 wt%	HSQ添加量
31	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチルアセテート	15	30wt%
32	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチルアセテート	15	20wt%
33	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチルアセテート	15	60wt%

【0055】実施例34．～39．また、他の無機SOGや有機SOG溶液に関しては、以下の表5に示すように、市販のSOG溶液を用いれば、やはり同様に、接着性の向上が認められる。なお、表5において、T-7

(12500T)は有機SOGであり、T-2(P-48340)は無機SOGである。

【0056】

【表5】

実施例	シリコーンラダーポリマー 種 類 分子量	溶 媒	濃度 wt%	市販SOG濃度 (東京応化製)
34	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	T-7 (12500T) 10wt%
35	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	T-7 (12500T) 5wt%
36	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	T-7 (12500T) 40wt%
37	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	T-2 (P-48340) 10wt%
38	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	T-2 (P-48340) 5wt%
39	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	T-2 (P-48340) 40wt%

【0057】比較例1. ～12. ここで、上記実施例に
対する比較例として、以下の表6に示す配合のシリコーンラダーポリマー溶液を用いて図2に示す樹脂膜5に
応ずるシリコーンラダーポリマー膜を形成した。
【0058】

【表6】

比較例	シリコンラダーポリマー 種類 分子量	溶媒	濃度 wt%	添加剤 種類：添加量
1	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	無し
2	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	γ-ブチロラクトン [*] 100ppm
3	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	γ-ブチロラクトン [*] 15000ppm
4	ポリメチルシルセスキオキサン 15000	n-ブチル アセテート	5	γ-ブチロラクトン [*] 1000ppm
5	ポリメチルシルセスキオキサン 10000	n-ブチル アセテート	3	γ-ブチロラクトン [*] 1000ppm
6	ポリメチルシルセスキオキサン 2000	n-ブチル アセテート	35	γ-ブチロラクトン [*] 1000ppm
7	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	HSQ: 15wt%
8	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	HSQ: 65wt%
9	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	ジエチルエーテル [*] ジメチルエーテル [*]	15	T-7 (12500T) : 3wt% (東京応化製)
10	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	ジエチルエーテル [*] ジメチルエーテル [*]	15	T-7 (12500T) : 45wt% (東京応化製)
11	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	T-2 (P-48340) : 3wt% (東京応化製)
12	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n-ブチル アセテート	15	T-2 (P-48340) : 45wt% (東京応化製)

【0059】表6の比較例1に示すように、シランカップリング剤を添加しないと、形成したシリコンラダーポリマー膜と下地との間に剥離が生じた。特に第1のA1配線層3の上部で剥離が生じやすい。

【0060】また、表6の比較例2に示すようにシランカップリング剤の添加量が少ない場合は下地との接着性に劣り、比較例3に示すように多い場合は形成したシリコンラダーポリマーの膜質に脆を生じる。また、表6の比較例4、5に示すように、分子量が100000を越えるものは塗布における穴埋め性が悪く、また、末端の-OH基が少ないため下地との接着性も劣る。一方、表6の比較例6に示す、ポリマー濃度の低いものは、塗布における平坦性に劣る。

【0061】また、表6の比較例7、8に示すように、HSQの添加量についても、シランカップリング剤と同様であり、添加量が少ないと接着性に劣り、多いと膜質に問題を生じる。そして、SOGの添加については、表

6の比較例9や比較例11に示すように添加量が少ないと接着性に劣り、比較例10や12に示すように添加量が多いと、A1配線に対して悪影響を与える。

【0062】実施例4.1. 図3は、シリコン樹脂の炭素含有量とエッチングレートの関係を示した説明図である。同図において、3.1、3.1aはポリメチルシルセスキオキサン、3.2、3.2aはポリフェニルシルセスキオキサン、3.3、3.3aはT-7 (12500T) [東京応化製有機SOG材料]、3.4、3.4aはT-7 (12500TA) [東京応化製有機SOG材料]、3.5、3.5aはSF1014 [住友化学製有機SOG材料]を示し、それぞれエッチングガスに酸素を含む場合と含まない場合について示してある。また3.6、3.6aは、プラズマCVDによる酸化シリコン膜のエッチングレートを示すものであり、酸化シリコン膜は炭素含有量が0%のものである。それぞれの膜中炭素含有量は、測定した結果である。

23

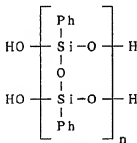
【0063】同図に示すように、エッチングレートは膜中に含まれる有機基の種類やポリマーの構造等に関係なく、炭素含有量にのみ依存している。ここで、図3に示されるエッチング条件で酸素無添加のガスを用いた場合、例えばエッチングレートを1000 (Å/min) に制御するためには、炭素含有量を約40wt%にするといことがわかる。

【0064】炭素含有量を40wt%に制御した層間平坦化膜を得るため、特願平4-208994号に記載された方法により、メチル基とフェニル基の比率が40.1:59.9から成る化3に示したポリメチルフェニルシルセスキオキサンを合成した。そしてこのポリマーの塗布液を製し、これによる層間平坦化膜を形成した。この膜のエッチングレートを測定したところ983 (Å/min) が得られ、設計した値とほぼ等しい値が得られた。

【0065】実施例42、実施例41と同様に、1000 (Å/min) のエッチングレートを得るため炭素含有量を40wt%に制御したシリコーンラダーポリマーを作成した。ここでは、化2に示したポリメチルシルセスキオキサン (重量平均分子量:2000) と、下記の化4に示すポリフェニルシルセスキオキサン (重量平均分子量:2000) を40.1:59.9の重量比で混合した塗布液を製し、層間平坦化膜を形成した。この膜のエッチングレートを測定したところ、設計した値にほぼ等しい991 (Å/min) を得た。なお、化4に示す末端に水酸基を有するシリコーンラダーポリマーは、特願平1-92224号公報に開示された方法によって作られたものである。

【0066】

(化4)



なお、式中、Phはフェニル基を示し、nは重量平均分子量が2000を有する14分の整数を示す。

【0067】実施例43、実施例41と同様に、1000 (Å/min) のエッチングレートを得るため炭素含有量を40wt%に制御したシリコーンラダーポリマーを作成した。ここでは、化4に示したポリフェニルシルセスキオキサン (重量平均分子量:2000) と、ヒドロゲンシルセスキオキサン73.0:27.0の重量比で混合した塗布液を製し、層間平坦化膜を形成した。この膜のエッチングレートを測定したところ、設計した

24

値にほぼ等しい1012 (Å/min) を得た。

【0068】実施例44、実施例41と同様に、1000 (Å/min) のエッチングレートを得るため炭素含有量を40wt%に制御したシリコーンラダーポリマーを作成した。ここでは、化4に示したポリフェニルシルセスキオキサン (重量平均分子量:2000) の20wt%溶液と、市販有機SOG溶液 (T-7 [12500 TA]、東京応化製) を71.8:28.2の重量比で混合した塗布液を製し、層間平坦化膜を形成した。この膜のエッチングレートを測定したところ、設計した値とほぼ等しい966 (Å/min) を得た。

【0069】実施例45、実施例41と同様に、1000 (Å/min) のエッチングレートを得るため炭素含有量を40wt%に制御したシリコーンラダーポリマーを作成した。ここでは、化4に示したポリフェニルシルセスキオキサン (重量平均分子量:2000) の8.4wt%溶液と、市販無機SOG溶液 (T-2 [P-48340]、東京応化製) を73.0:27.0の重量比で混合した塗布液を製し、層間平坦化膜を形成した。この膜のエッチングレートを測定したところ、設計した値にほぼ等しい981 (Å/min) を得た。

【0070】実施例46、以上示したように、異なる炭素含有量の樹脂を混ぜることにより、作成した樹脂膜の炭素含有量を制御し、これによりエッチングレートが制御できるようにする。ここで、プラズマCVDによる酸化シリコン膜とシリコーンラダー系樹脂膜との多層構造の層間平坦化膜を形成したときに、酸化シリコン膜と樹脂膜とのエッチングレートをほぼ同一にする場合について説明する。

【0071】図3に示した酸素を用いるエッチング条件でプラズマCVDによる酸化シリコン膜と同一のエッチングレートを得られるシリコーンラダー系樹脂は、同図より明らかにように、炭素含有量を約8wt%とすればよいことがわかる。ここで、炭素含有量が約8wt%のシリコーンラダー系樹脂を得るためには、重量平均分子量約2000のポリシルセスキオキサンとヒドロゲンシルセスキオキサンとを56.7:43.3の重量比で混合したものを用いるようにすればよい。

【0072】このようにして形成された膜のエッチングレートを測定したところ、4431 Å/minであったので、ほぼ目的の結果を得たことになる。従って、この方法を用いることにより、エッチングレートの炭素含有量を増やすことなく、シリコーンラダー系樹脂による層間膜のエッチングレートを制御できるので、この層にパターンを形成するとき用いるレジストのマスクとのエッチングの選択制にも問題は生じない。

【0073】実施例47、ところで、シリコーンラダー系樹脂とプラズマCVDによる酸化シリコン膜とによる層間絶縁膜を形成したときに、これら異なる膜のエッチングレートを同一にすることを、シリコーンラダー系

25

脂膜を改質することにより行っても良い。図4は、このシリコーンラダー系樹脂膜の改質によりエッチングレートを制御する方法を説明するための工程断面図である。ここでは、シリコーンラダー系樹脂膜としてポリフェニルシルセスキオキサンを用い、図1(a)に示した構造を有する半導体装置を形成する工程を示したものである。

【0074】この実施例では、エッチングするポリフェニルシルセスキオキサンからなる樹脂膜5を脱炭素処理による表面処理をすることによって無機質化し、エッチング速度をプラズマCVDにより形成された酸化シリコン膜4、6に近づけるものである。このため、スルーホール形成のためのエッチングにおいて炭素無添加の通常のCF₄とCHF₃との混合系ガスを用いることが可能である。

【0075】以下、本発明の製造方法を図4を用いて説明する。まず、図4(a)に示すように半導体素子を形成した半導体基板1上に絶縁膜2を形成し、この上に第1のA1配線層3のパターンを形成した後、酸化シリコン膜4をCVD法により形成する。その上に、化4で示した、重量平均分子量が2000であるシリコーンラダーポリマーのメトキシベンゼン/エトキシベンゼン(1/1)混合溶液[20wt%濃度]を回転塗布し、150℃、250℃でそれぞれ30分間して400℃で1時間熱処理を行い樹脂膜5を形成する。

【0076】次に、シリコーンラダーポリマー膜をCF₄系ガスのような等方性エッチングでエッチバックし、平坦性を向上させるだけでなく第1のA1配線層3上の樹脂膜5を除去するかもしれない。このとき、エッチングレートおよび均一性を向上させるためエッチングガスに酸素を20%以下の割合で混合することが望ましい。そして、次に示すことがこの実施例のポイントであるが、残った樹脂膜5の表面を窒素ガスのプラズマで表面処理をすることにより、無機のSiO₂層5'を形成し、図4(b)に示すように、第1のA1配線層3上には樹脂膜5が残らないようにする。この窒素ガスのプラズマによる表面処理が、残った樹脂膜5の表面より脱炭素を行う処理となる。

【0077】次いで、図4(c)に示すように、樹脂膜5の無機のSiO₂層5'の上に酸化シリコン膜6をCVD法により成膜し、図4(c)に示すように、通常の炭素無添加のCF₄とCHF₃の混合系ガスを用いた方法でこれら3層構造の層間絶縁膜の所定部分をエッチングしてコンタクトホールを形成する。次いで、図4(d)に示すように、第2のA1配線層7をスパッタリング法などを用いて形成し、これを所望の形状にパターンニングし第1のA1配線層3と接続する。

【0078】この半導体装置の製造方法は、樹脂膜5がポリフェニルシルセスキオキサンの場合に限らず、あらゆる有機基を含む膜に対しても有効である。また、表面

25

処理においてはアルゴン、ネオンなど他の不活性ガスプラズマの場合や、炭素ガスのプラズマであっても同様の効果を奏する。このように、耐熱性に有利なポリフェニルシルセスキオキサンを層間平坦化膜として用いた場合でも、炭素含有量に関係なく、シリコーン系樹脂膜の表面改質処理を行い酸化膜を形成することにより、炭素無添加のガスが使用可能となる。この発明により通常のプロセスでスルーホールを形成することができる。

【0079】

【発明の効果】以上の説明したように、この発明によれば、配線層間に形成される層間絶縁膜の平坦化膜としてシリコーンラダーポリマーを用いるので、この膜は耐クラック性が優れ厚膜が形成可能であり、一度膜が優れて平坦性を得ることができることから工程の簡略化が図れるという効果を有する。その上、ガス放出量も少なく、他の層との接着性もよいことからA1配線の長期信頼性に優れた半導体装置を得ることが可能となる。また、この膜の炭素含有量を制御することによりプロセスに合ったエッチングレートを得ることが可能となり、層間絶縁膜を無機の酸化シリコン膜とシリコーンラダーポリマーからなる平坦化膜とで組合わせて形成した場合でも、問題なくコンタクトホールを形成できる。

【0080】そして、シリコーンラダーポリマーからなる平坦化膜を不活性ガスのプラズマの表面処理などによる脱炭素処理により無機膜へ表面改質することで、これらの炭素無添加のガスによるエッチングが可能となる。このため、他の層とのエッチングの選択比を同一としたり、エッチングによるパターン形成時のレジストマスクとの選択比を大きく異なるようにすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の1実施例である半導体装置の構成を示す断面図である。

【図2】この発明の1実施例である半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図である。

【図3】シリコーン樹脂の炭素含有量とエッチングレートの関係を示した説明図である。

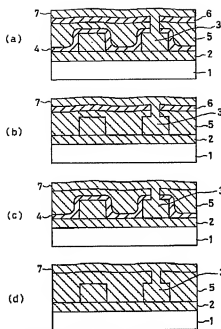
【図4】この発明の他の実施例である半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図である。

【図5】従来の半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図である。

【符号の説明】

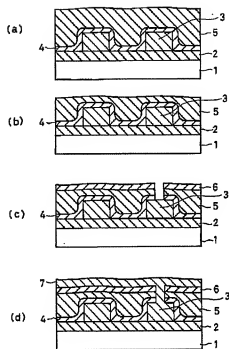
- 1 半導体基板
- 2 絶縁膜
- 3 第1のアルミニウム(A1)配線層
- 4 酸化シリコン膜
- 5 樹脂膜
- 5' 無機のSiO₂層
- 6 酸化シリコン膜
- 7 第2のA1配線層

【図1】

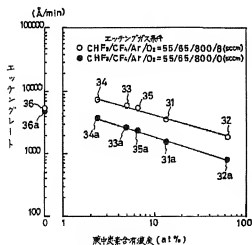


1: 半導体基板 2: 絶縁膜 3: 厚1 μ m Al 配線層 4: 酸化シリコン膜
5: 絶縁膜 6: 酸化シリコン膜 7: 厚2 μ m Al 配線層

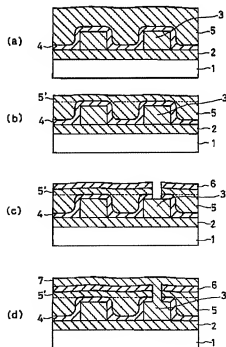
【図2】



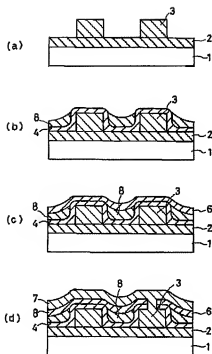
【図3】



【図4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 茂之

兵庫県尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三
菱電機株式会社生産技術研究所内

(72)発明者 南 伸太郎

兵庫県尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三
菱電機株式会社生産技術研究所内

(72)発明者 原田 繁

兵庫県伊丹市瑞原 4 丁目 1 番地 三菱電機
株式会社北伊丹製作所内

(72)発明者 田島 享

兵庫県伊丹市瑞原 4 丁目 1 番地 三菱電機
株式会社北伊丹製作所内

(72)発明者 萩 公男

兵庫県伊丹市瑞原 4 丁目 1 番地 三菱電機
株式会社北伊丹製作所内